

26.07.00

PCT/NL

00/00455

10/01 9574

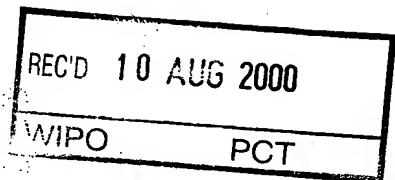
KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

—FU

Bureau voor de Industriële Eigendom



Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 1 juli 1999 onder nummer 1012486,
ten name van:

S. SEARCH B.V.

te Hoogeveen

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze voor het vervaardigen van meerkanaalsmembranen, meerkanaalsmembranen en het
gebruik daarvan bij scheidingsmethoden",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 26 juli 2000

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

A handwritten signature in black ink.

P.J.C. van den Nieuwenhuijsen.

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

B. v.d. I.F.

- 1 JULI 1999

U I T T R E K S E L

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van meerkanaalsmembranen door het extruderen van een polymeeroplossing door een extrusiekop waarin meerdere naalden zijn aangebracht waardoor tijdens de extrusie een gas of vloeistof met een coagulatiemiddel wordt geïnjecteerd, waarbij de buitenzijde van het geëxtrudeerde materiaal eerst met een mild coagulatiemiddel en vervolgens met een sterk coagulatiemiddel in contact wordt gebracht. Met de werkwijze van de uitvinding wordt een membraan met evenwijdige zich in de extrusierichting uitstrekende kanalen verkregen, waarbij in de kanalen een actieve laag aanwezig is terwijl het buitenoppervlak ten opzichte van de actieve laag geen of vrijwel geen weerstand tegen vloeistofstromen heeft. Met de werkwijze is het mogelijk vormen zoals verdiepte gedeelten in de membraanomtrek aan te brengen. De uitvinding heeft verder betrekking op het gebruik van deze membranen bij filtratie en scheidingstechnieken.

41

1616-366

B. v.d. I.B.
- 1 JULI 1999

- 1 -

Reg. nr. 159633 PB/PB

Werkwijze voor het vervaardigen van meerkanals-
membranen, meerkanalsmembranen en het gebruik daarvan bij
scheidingsmethoden

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van meerkanalsmembranen door extrusie van een oplossing van een polymeer dat na coagulatie een semi-permeabel membraan kan vormen. De uitvinding heeft verder betrekking op membranen die met deze werkwijze verkregen kunnen worden en op het gebruik van dergelijke membranen bij scheidings-, filtratie- en zuiveringstechnieken.

Membranen van semi-permeabele materialen die voorzien zijn van meerdere continue kanalen zijn bekend.

FR 2.616.812 A heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een poreus organisch materiaal, met name een organisch semi-permeabel membraan, door het extruderen van een oplossing van een polymeer en het coaguleren daarvan, op een extrusiekop voor het uitvoeren van die werkwijze, op de verkregen membranen en op filtratiemodules die dergelijke membranen bevatten. Volgens FR 2.616.812 A wordt de polymeeroplossing geëxtrudeerd door een extrusiekop die voorzien is van meerdere gescheiden leidingen waardoor een vloeistof wordt geïnjecteerd zodat een extrudaat wordt gevormd dat is voorzien van meerdere longitudinale kanalen, en wordt vervolgens coagulatie uitgevoerd om het poreuze organische materiaal te vormen. Door als vloeistof die wordt geïnjecteerd een niet-oplosmiddel voor het polymeer te gebruiken, en het extrudaat onmiddellijk na het verlaten van de extrusiekop in een bad te leiden dat een niet-oplosmiddel bevat, wordt zowel in de kanalen als op de buitenzijde van het membraan een actieve laag bestaande uit kleine poriën gevormd. Volgens FR 2.616.812 A wordt als men het extrudaat eerst een luchttraject laat doorlopen voordat het in een bad met niet-oplos-

8 II

DE 3.022.313 A1 heeft betrekking op meervoudige holle vezels, waarbij de holle vezels meerdere gescheiden holle ruimten hebben die zich in de lengte van de holle vezel uitstrekken. De meervoudige holle vezels worden 5 hetzij door het aan elkaar hechten van een aantal holle vezels met één holle ruimte, hetzij door het extruderen van een holle vezel met een aantal, bij voorkeur niet meer dan vier, holle ruimten, vervaardigd. De holle vezels zijn bedoeld voor dialyse.

10 Bovengenoemde dialysemembranen, met name membranen voor nierdialyse, bestaan uit cellulosederivaten. Het kenmerk van deze membranen is dat de membraanwand homogeen is en dus op zich voor de weerstand tegen vloeistofpermeatie verantwoordelijk is. In verband hiermee wordt de wand 15 dan ook zo dun mogelijk gemaakt, gewoonlijk in de orde van grootte van $0,15 \mu\text{m}$. Omdat bij dialyse geen of vrijwel geen drukverschil over het membraan wordt aangebracht vormt deze dunne wand geen probleem. Bij bijvoorbeeld ultrafiltratie en microfiltratie is er wel een drukverschil en zal het 20 membraan ten minste een druk van 3 bar moeten kunnen weerstaan. De dunne wanden van dialysemembranen zijn niet tegen een dergelijke druk bestand.

De bekende semi-permeabele membranen worden na extrusie hetzij rechtstreeks, hetzij na het doorlopen van 25 een luchttraject in een coagulatiebad geleid. In het eerste geval wordt altijd een scheidende laag aan de buitenzijde van het membraan gevormd, naast eventueel een in de kanalen gevormde scheidende laag. Toepassing van een luchttraject maakt het mogelijk dat een membraan met uitsluitend een 30 scheidende laag aan de kanaalzijde wordt gevormd. De lengte van dit luchttraject moet zodanig zijn dat de structuur van het membraan in voldoende mate wordt vastgelegd door de coagulatievloeistof die uit de kanalen diffundeert in het geëxtrudeerde membraanmate-riaal, voor het membraan in een 35 coagulatiebad komt voor verdere verwijdering van oplosbare componenten. Door de lengte van het luchttraject kan het membraan door zijn eigen gewicht uitzakken terwijl het nog

grotendeels in vloeibare toestand verkeert. Hierdoor is het nodig om polymeeroplossingen met een hoge viscositeit te gebruiken, zoals bijvoorbeeld wordt beschreven in FR 2.616.812 A, EP 0.375.003 A1 en EP 0.375.004 A1. Om een 5 polymeeroplossing met een hoge viscositeit te verkrijgen worden een hoge polymeerconcentratie en/of polymere toeslagstoffen gebruikt. Hierdoor wordt de coagulatie vertraagt terwijl deze toeslagstoffen moeilijk uit te spoelen zijn. Ook geeft een hoge concentratiepolymeer in de oplos- 10 sing een membraan met een lage flux. Bovendien kan bij een langer luchttraject een in de buitenkant aangebrachte vorm vervloeien onder invloed van de oppervlaktespanning.

Met de hierboven beschreven werkwijzen is het niet mogelijk een membraan met een complexe vorm, zoals een vlak 15 meerkanaalsmembraan met aan de kanalen evenwijdige verdiepte gedeelten, te vervaardigen waarbij uitsluitend in de kanalen een actieve laag wordt gevormd.

Werkwijzen waarbij coagulatie vanaf één zijde wordt bewerkstelligd zodat de membraanstructuur wordt 20 vastgelegd voordat het membraan het coagulatiebad bereikt, hebben als nadeel dat er geen grotere wanddikten kunnen worden geproduceerd, zodat de diameters van de kanalen sterk beperkt worden.

Een doel van de uitvinding is derhalve te voorzien 25 in een werkwijze voor het vervaardigen van meerkanaalsmembranen die niet de bovengenoemde nadelen met zich mee brengt.

Dit doel wordt volgens de uitvinding bereikt met een werkwijze voor het vervaardigen van meerkanaalsmembranen, waarbij men een oplossing van een polymeer dat na 30 coagulatie een semi-permeabel membraan kan vormen, extrudeert door een extrusiekop waarin meerdere holle naalden zijn aangebracht, tijdens de extrusie door de holle naalden een gas dat coagulerende damp bevat of een coagulerende 35 vloeistof in het geëxtrudeerde materiaal injecteert, zodat evenwijdige, zich in de extrusierichting uitstrekende, continue kanalen in het geëxtrudeerde materiaal worden

gevormd, en men de buitenzijde van het membraan in contact brengt met coagulatiemiddelen, met het kenmerk, dat men de buitenzijde van het membraan na het verlaten van de extrusiekop eerst in contact brengt met een mild coagulatiemiddel zodanig dat de vorm van het membraan wordt vastgelegd zonder dat een actieve laag aan de buitenzijde van het membraan wordt gevormd en men vervolgens het membraan in contact brengt met een sterk coagulatiemiddel.

Met de werkwijze van de uitvinding is het mogelijk de poriegrootte aan de buitenzijde van het membraan en die in de kanalen de onafhankelijk van elkaar te regelen. Hierdoor kan een membraan worden verkregen met een scheiende laag in de kanalen waarbij het buitenoppervlak ten opzichte van de actieve laag geen of vrijwel geen weerstand tegen vloeistofstromen heeft bij bijvoorbeeld micro- of ultrafiltratie.

Bij de werkwijze van de uitvinding wordt vanaf twee zijden gecoaguleerd, wat tot gevolg heeft dat de coagulatieafstanden tot een factor twee verminderen.

De afstand boven de coagulatietank waar het deels nog vloeibare membraan aan zichzelf moet hangen wordt veel kleiner omdat het grootste gedeelte van de coagulatie in het coagulatie/spoelbad plaatsvindt. In het coagulatiebad is het verschil in soortelijk gewicht tussen het membraan en het bad zeer gering in geval van gebruikelijke polymeren en oplosmiddelen. Het coagulatietraject (verblijftijd) in een dergelijk bad kan zolang als noodzakelijk is, worden gekozen. Hierdoor kunnen ook dun viskeuze oplossingen worden versponnen. Het is gebleken dat met de werkwijze van de onderhavige uitvinding meerkanaalsmembranen gevormd kunnen worden uit de laag viskeuze polymeren oplossingen volgens WO 99/0224, die volgens die literatuurplaats niet voor de vervaardiging van capillaire membranen maar uitsluitend voor de vervaardiging van vlakke membranen op drager geschikt zijn. In een met een dergelijke dunne oplossing verkregen membraan zijn alleen laagmoleculaire stoffen aanwezig die gemakkelijk te verwijderen zijn.

Met de werkwijze van de uitvinding is het mogelijk vormen, zoals verdiepte gedeelten evenwijdig aan de kanalen met een grotere dwarsdoorsnede in de buitenomtrek van het membraan aan te brengen.

5 Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze van de uitvinding wordt een oplossing waarvoor water een niet-oplosmiddel is na het verlaten van de extrusiekop in contact gebracht met een damp met een relatief hoge waterdampspanning als mild coagulatiemiddel.

10 In dit damptraject diffundeert er wat water in de buitenste laag van het geëxtrudeerde materiaal zodat daar oppervlakkige ontmengen optreedt en een grovere poriestructuur wordt gevormd. Daarmee wordt het membraan ondergedompeld in water waardoor de structuur van het membraan wordt 15 vastgelegd.

Volgens een andere uitvoeringsvorm wordt door middel van een extra uitgang aan de omtrek van de extrusiekop een mild coagulatiemiddel op het geëxtraheerde materiaal aangebracht.

20 Door het geëxtrudeerde materiaal zowel in de kanalen als aan de buitenzijde met een mild coagulatiemiddel in contact te brengen is het mogelijk een membraan te verkrijgen met zowel in de kanalen als aan de buitenzijde een actieve laag bestaande uit micro-poriën, waarbij zich 25 tussen deze actieve lagen een laag met grotere poriën bevindt.

De uitvinding voorziet verder in membranen die met de werkwijze van de uitvinding worden verkregen.

Een voorkeursuitvoeringsvorm van de membranen 30 volgens de uitvinding omvat een vlak meerkanaalsmembraan met zich evenwijdig aan de kanalen uitstrekende verdiepte gedeelten zonder kanalen, waarbij de scheidende laag in de kanalen is aangebracht en het buitenoppervlak ten opzichte van de actieve laag geen of vrijwel geen weerstand tegen 35 vloeistofstromen heeft.

Een dergelijk membraan is bijzonder geschikt voor toepassing in spiraalgewikkelde elementen als beschreven in

US 4.756.835. Dankzij de aanwezigheid van de verdiepte gedeelten zonder kanalen is het vlakke membraan van de uitvinding minder stijf dan de bekende vlakke membranen en heeft het minder weerstand tegen oprollen. Vlakke meerka-
5 naalsmembranen hebben een zekere stijfheid en bij het oprollen van het membraan krijgt het een kromtestraal waardoor door de vorm van het membraan aan één zijde een trekspanning ontstaat en aan de andere zijde een compressie ontstaat met het gevolg dat de kanalen vervormd kunnen
10 worden en de poriën beïnvloed kunnen worden. Gebleken is dat reeds met een beperkt aantal verdiepte gedeelten een goed oprolbaar membraan wordt verkregen. In tegenstelling tot het membraan van US 4.756.835 dat is opgebouwd uit membraanvellen met groeven die tegen elkaar worden aange-
15 bracht, is het onderhavige membraan in één keer geëxtru- deerd. Hierdoor kunnen gemakkelijk ronde kanalen worden verkregen. Bij de membranen van US 4.756.835 moeten omdat te bereiken de membraanvellen met grote precisie op elkaar gelegd worden wat bij grote vellen een probleem is. Bij het
20 vervaardigen van een spiraal gewikkeld element wordt dit nog verergerd omdat dan weglengte verschillen tussen binnenmembraanvel en buitenmembraanvel ontstaan waardoor de groeven ten opzichte van elkaar verschuiven. Het gevolg is dat het optimale stromingspatroon wordt verstoord en dode
25 ruimte worden gevormd. Ten opzichte van de membranen van US 4.756.835 hebben de onderhavige membranen het verdere voordeel dat geen delaminering van de vellen met als grote lekkage stromen kan optreden.

Een spiraalgewikkeld membraan met de actieve laag
30 in de kanalen heeft het voordeel dat het mogelijk is een element met een capillaire membraan te maken op de veel snellere en efficiëntere manier die voor spiraalgewonden vlakke membranen wordt gebruikt, terwijl men de beter gedefinieerde stroming van een capillair element behoudt.

35 Een andere voorkeursuitvoeringsvorm van het membraan van de uitvinding is een cilindrisch meerkanaals- membraan waarbij de actieve laag in de kanalen is aange-

bracht, waarbij het oppervlak van de kanalen meer dan 1,5 maal het buitenoppervlak is en het buitenoppervlak ten opzichte van de actieve laag in de kanalen geen of vrijwel geen weerstand heeft tegen vloeistofstromen. Een cilindrisch membraan met een grotere diameter en een groot aantal kanalen is aanzienlijk eenvoudiger in een hollevezelelement te monteren en mechanisch stabieler dan een aantal enkelvoudige holle-vezelmembranen met dezelfde kanaalgrootte. Bij een cilindrisch membraan met een groot aantal kanalen is de verhouding tussen het totale kanaaloppervlak en het buitenoppervlak groot. Bij de membranen van de uitvinding is dat geen probleem omdat de actieve laag zich in de kanalen bevindt. Zou zich ook aan de buitenzijde een actieve laag bevinden, dan is de weerstand tegen vloeistofstromen aanzienlijk.

Doordat in een keer een membraan met meerdere kanalen wordt geëxtrudeerd, wordt een grotere mechanische stabiliteit verkregen ten opzichte van enkelvoudige kanalen met eenzelfde kanaalgrootte.

Door de grotere mechanische stabiliteit zijn de membranen volgens de uitvinding bij uitstek geschikt voor reiniging door terugspoelen. Dit wil zeggen dat de filterrichting periodiek wordt omgekeerd zodat een eventuele vervuylingslaag die zich in de kanalen heeft gevormd wordt opgelicht en kan worden verwijderd. Deze techniek wordt vooral bij ultrafiltratie en microfiltratie toegepast.

Het membraanmateriaal is bij voorkeur een thermoplastisch oplosbaar polymer. Geschikte polymeren zijn de vakman bekend. Voorbeelden zijn polysulfonen, polyethersulfonen, polyvinylidenchloride, polyvinylidenfluoride, polyvinylchloride, polyacrylonitril, etc.. Het polymer wordt voor het extruderen opgelost in een gebruikelijk oplosmiddel en er kunnen toeslagstoffen worden toegevoegd. Een gebruikelijk oplosmiddel is N-methylpyrrolidon.

Coagulatiemiddelen zijn de vakman bekend. Veel toegepaste coagulatiemiddelen zijn niet-oplosmiddelen voor het polymer die met het oplosmiddel mengbaar zijn. De

keuze van het niet-oplosmiddel is afhankelijk van polymeer en het oplosmiddel. Een veel gebruikt oplosmiddel is N-methylpyrrolidon. Voorbeelden van niet-oplosmiddelen die bij dit oplosmiddel toegepast worden zijn dimethylformamide, dimethylsulfoxide en water. De sterkte van het coagulatiemiddel kan worden aangepast door de keuze van de combinatie oplosmiddel/niet-oplosmiddel en de verhouding oplosmiddel/niet-oplosmiddel. De coagulatie is ook uit te voeren met een vloeistof die niet aan het oplosmiddel gerelateerd is.

Het is ook mogelijk een scheidende laag te vormen door in de kanalen een coating aan te brengen. Voor dit doel gebruikelijke coatingsmaterialen zijn de vakman bekend. Een overzicht van geschikte coatingsmaterialen wordt gegeven door Robert J. Petersen in Journal of Membrane Science 83, 81-150 (1993).

De diameter van de kanalen van de meerkanaalsmembranen van de uitvinding ligt tussen 0,1 en 8 mm en bij voorkeur tussen 0,1 en 6 mm. De dikte van de wanden wordt afgestemd op de in de kanalen toe te passen druk, afhankelijk van de beoogde toepassing zoals bijvoorbeeld microfiltratie, ultrafiltratie, nanofiltratie, gasscheiding en omgekeerde osmose. In het algemeen ligt de dikte van de wanden tussen 0,05 en 1,5 mm en bij voorkeur tussen 0,1-0,5 mm. De cilindrische membranen bevatten ten minste vier en bij voorkeur 7 tot 19 kanalen. De diameter van het cilindrische membraan ligt in het algemeen tussen 1 tot 20 mm en bij voorkeur tussen 2 en 10 mm.

De plaats van de verdiepte gedeelten die volgens de uitvinding in vlakke membranen worden aangebracht om deze beter oprolbaar te maken, is afhankelijk van de gewenste kromtestraal. Omdat in een spiraalgewikkeld element de kromtestraal bij de as sterker is dan verder van de as verwijderd, kunnen in het gedeelte dat verder van de as gelegen is minder verdiepte gedeelten worden aangebracht dan in het gedeelte dicht bij de as. Bij voorkeur worden aan de zijkanten van het membraan verdiepte gedeelten

aangebracht zodat vervorming van de buitenste kanalen wordt voorkomen. Bij voorkeur worden verdiepte gedeelten tegenover elkaar in het boven- en ondervlak van het membraan aangebracht. De diepte van de verdiepte gedeelten ligt in het 5 algemeen tussen 10 en 45% van de membraandikte, bij voorkeur tussen 20 en 40%, en de breedte ervan ligt tussen 0,5 en 6 maal en bij voorkeur tussen 1 en 3 maal de kanaaldiameter.

10 Figuur 1 geeft een schematische weergave van de doorsnede van een vlak membraan met verdiepte gedeelten volgens de uitvinding weer. In figuur 1 verwijst 1 naar het membraan, verwijst 2 naar een kanaal en verwijst 3 naar een verdiept gedeelte. Figuur 2 geeft schematisch een dwarsdoorsnede van de opbouw van het membraan om een kanaal. In 15 figuur 2 verwijst 1 naar het membraan, verwijst 2 naar een kanaal, verwijst 4 naar de actieve laag die in de kanalen wordt aangebracht en verwijst 5 naar de laag met geregelde poriegrootte op het buitenoppervlak die ten opzichte van de actieve laag in de kanalen geen of vrijwel geen weerstand 20 tegen vloeistofstromen heeft.

Voorbeeld 1 - Vlak membraan

Door een rechthoekige extrusiekop met een breedte van 200 mm en 160 naalden van 0,8 mm en ter plekke van de naalden een dikte van 1,2 mm, voorzien van drie verhoogde 25 gedeelten met een dikte van 0,4 mm en een lengte van 2 mm op de posities 10, 50 en 100 mm van de rand werd een polymeeroplossing van 20% polyethersulfon (Amoco Radel A100), 9% polyvinylpyrrolidon (PVP) (ISP, K90), 10% glycerine en 61% N-methylpyrrolidon (NMP) geëxtrudeerd.

30 Door de naalden werd een oplossing van 40% NMP in 60% water geïnjecteerd waardoor kanalen in de geëxtrudeerde polymeeroplossing werden gevormd. De diameter van de kanalen was 0,9 mm, de dikte op de gedeelten met kanalen 1,3 mm en de verdiepte gedeelten waren 0,4 mm dik.

35 De extrusiesnelheid was 7 meter per minuut, het coagulatiebad had een temperatuur van 80°C en het damptra-

ject was 20 cm. (waterdamp met een relatieve vochtigheid van 80 tot 100% bij 60°C.

5 Na spoelen en het verwijderen van de overmaat PVP werd een membraan verkregen met (betrokken op de kanalen) een flux van 1350 l/m²/h/bar. De cut-off waarde lag bij 120.000 D. De poriën in het buitenoppervlak waren 2 micron.

Het membraanvel was uitstekend buigbaar op de inkepingen en geschikt voor spiraalgewonden fabricage.

Voorbeeld 2 - Vlak membraan

10 Op dezelfde wijze als bij voorbeeld 1 werd een membraan geëxtrudeerd, echter nu met 52% NMP in 48% water als de injectievloeistof. Na behandeling werd een membraan met een flux van 2500 l/m²/h/bar en een poriengrootte van 0,1 micron. De poriën in het buitenoppervlak waren 2 15 micron. Ook dit membraanvel was geschikt voor spiraalgewonden fabricage.

Voorbeeld 3 - Cilindrisch membraan

20 Door een extrusiekop met een diameter van 3,4 mm en 7 naalden van 0,8 mm werd een polymeeroplossing van 20% polyethersulfon (Amoco Radel A100), 9% polyvinylpyrrolidon (ISP, K90), 10% glycerine en 61% N-methylpyrrolidon (NMP) geëxtrudeerd.

25 Door de naalden werd een oplossing van 40% NMP in 60% water geïnjecteerd waardoor kanalen in de geëxtrudeerde polymeeroplossing werden gevormd. De diameter van de kanalen was 0,9 mm, de totaaldiameter 3,4 mm.

De extrusiesnelheid was 7 meter per minuut, het coagulatiebad had een temperatuur van 80°C en het waterdamptraject was 20 cm.

30 Na spoelen en het verwijderen van de overmaat PVP werd een membraan verkregen met (betrokken op de kanalen) een flux van 1400 l/m²/h/bar. De cut-off waarde lag bij 125000 D. De poriën in het buitenoppervlak waren 2 micron.

Voorbeeld 4 - Cilindrisch membraan

Op dezelfde wijze als bij voorbeeld 3 werd een membraan geëxtrudeerd, echter nu met 52% NMP in 48% water als de injectievloeistof. Na behandeling werd een membraan verkregen met een flux van 3000 l/m²/h/bar en een poriegrootte van 0,1 micron. De poriën in het buitenoppervlak waren 2 micron.

Voorbeeld 5 - Cilindrisch membraan

Door de extrusiekop zoals gebruikt in voorbeeld 3 werd een polymeeroplossing van 15% polyethersulfon (Amoco Radel A100), 38% propionzuur en 47% N-methylpyrrolidon geëxtrudeerd. De oplossing had een viscositeit van ca. 100 cP. Door de kanalen werd een oplossing van 10% NMP in 90% water geïnjecteerd, waardoor kanalen in de geëxtrudeerde polymeeroplossing werden gevormd. De diameter van de kanalen was 1 mm en de totaaldiameter was 4,1 mm. De extrusiesnelheid was 7 meter per minuut, het coagulatiebad had een temperatuur van 70°C en het waterdamptraject was 10 cm. Na het spoelen werd een membraan verkregen met een flux van 800 l/m²/h/bar. De cut-off waarde lag bij 30.000 Dalton. De poriën in het buitenoppervlak waren 0,5 micron.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het vervaardigen van meerka-
naalsmembranen, waarbij men een oplossing van een polymer
dat na coagulatie een semi-permeabel membraan vormt,
5 extrudeert door een extrusiekop waarin meerdere holle
naalden zijn aangebracht, tijdens de extrusie door de holle
naalden een gas dat coagulerende damp bevat of een coagule-
rende vloeistof in het geëxtrudeerde materiaal injecteert,
10 zodat evenwijdige, zich in de extrusierichting uitstrekken-
de, continue kanalen in het geëxtrudeerde materiaal worden
gevormd, en men de buitenzijde van het membraan in contact
brengt met coagulatiemiddelen, **met het kenmerk**, dat men de
15 buitenzijde van het membraan na het verlaten van de extru-
siekop eerst in contact brengt met een mild coagulatiemid-
del zodanig dat de vorm van het membraan wordt vastgelegd
zonder dat een actieve laag aan de buitenzijde van het
20 membraan wordt gevormd en men vervolgens het membraan in
contact brengt met een sterk coagulatiemiddel.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het
25 milde coagulatiemiddel waterdamp is.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij het
milde coagulatiemiddel een vloeistof is die door middel van
een extra uitgang aan de omtrek van de extrusiekop op het
geëxtrudeerde materiaal wordt aangebracht.

25 4. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-3,
waarbij aan de kanaalzijde door coating een (extra) schei-
dende laag wordt aangebracht.

30 5. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-4,
waarbij de extrusiekop aan de omtrek is voorzien van
verhoogde gedeelten, zodat een membraan met verdiepte
gedeelten in de buitenomtrek die zich in de extrusierich-
ting uitstrekken, wordt verkregen.

6. Membraan dat is verkregen met de werkwijze
volgens een van de conclusies 1-5.

7. Cilindrisch meerkanaalsmembraan met vier of meer kanalen, dat kan worden verkregen met de werkwijze volgens een van de conclusies 1-5, waarbij de actieve laag in de kanalen is aangebracht en het buitenoppervlak ten 5 opzichte van de actieve laag in de kanalen geen of vrijwel geen weerstand tegen vloeistofstromen heeft.

8. Vlak meerkanaalsmembraan met zich evenwijdig aan de kanalen uitstrekende verdiepte gedeelten zonder kanalen, dat kan worden verkregen met de werkwijze volgens 10 conclusie 5, waarbij de actieve laag in de kanalen is aangebracht en het buitenoppervlak ten opzichte van de actieve laag in de kanalen geen of vrijwel geen weerstand tegen vloeistofstromen heeft.

9. Spiraalgewikkeld filtratielelement, dat een of 15 meer om een centrale as gewonden vlakke membranen volgens conclusie 7 met de kanalen in de richting van de as van de wikkeling bevat.

10. Gebruik van een membraan volgens een van de conclusies 6-8 of een element volgens conclusie 9 voor het 20 filtreren van gesuspendeerde vaste stoffen of deeltjes, of het scheiden van opgeloste stoffen en vloeistoffen, van vloeistoffen en vloeistoffen, en van vloeistoffen en gassen, en van gassen en gassen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)